

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-263082  
(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

B41N 3/03  
B41N 1/08  
G03F 7/00  
G03F 7/09

(21)Application number : 10-068418  
(22)Date of filing : 18.03.1998

(71)Applicant : KONICA CORP  
(72)Inventor : MORI TAKAHIRO

(54) MANUFACTURE OF PHOTO-LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND CARRIER FOR  
PHOTO-LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:  
PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an erasing property at the time of erasing unnecessary image line parts with erasing liquid by providing a photo-composition layer after treating the carrier by cation-containing treatment liquid in matter with a photo-composition layer provided on an aluminum carrier subjected to a roughened surface treatment and an anode oxidation treatment.

SOLUTION: A printing plate is manufactured from a photo-lithographic printing plate (PS), and at this time, a film manuscript is passed through the PS plate to subsequently be developed with alkali-developing liquid before removing nonimage parts, and thereafter cleaning and drying processes are carried out, and photo-layers left by being undeveloped at the back of film edges or dust are removed by removing liquid. Such a PS plate is formed by furnishing a photo-composition layer on an aluminum carrier subjected to a roughened surface treatment and an anode oxidation treatment; however in this instance, the aluminum-containing carrier is treated by cation-containing treatment liquid, followed by providing a photo-composition layer, thus improving an erasing property at the time of erasing unnecessary image line parts with erasing liquid, and preventing the occurrence of any trace of erasing marks.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Searching PAJ

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the photosensitive lithography version characterized by preparing the layer of a photosensitive constituent after processing this aluminum base material with the processing liquid containing a cation in the manufacture approach of the photosensitive lithography version of coming to prepare the layer of a photosensitive constituent on a surface roughening process and the aluminum base material by which anodizing was carried out.

[Claim 2] The manufacture approach of the photosensitive lithography version characterized by preparing the layer of a photosensitive constituent after processing this aluminum base material with the processing liquid containing a cation in the manufacture approach of the photosensitive lithography version of coming to prepare the layer of a photosensitive constituent on the aluminum base material by which alkali-metal silicate processing was carried out a surface roughening process, anodizing, and after that.

[Claim 3] The manufacture approach of the photosensitive lithography version according to claim 2 characterized by making the amount of the element equivalent to the cation contained in the processing liquid which is decreased rather than amount of alkali metal detected from aluminum support surface after processing with processing liquid which contains cation after said alkali-metal silicate processing processing-before, and is detected from a support surface increase.

[Claim 4] The manufacture approach of the photosensitive lithography version which the processing liquid used for this alkali silicate processing contains cations other than alkali-metal ion in the manufacture approach of the photosensitive lithography version of coming to prepare the layer of a photosensitive constituent on a surface roughening process, anodizing, and the aluminum base material by which alkali silicate processing was carried out after that, and is characterized by for the range of the quantitative ratio of cations other than the alkali-metal ion to all the cations in this processing liquid to be 0.01-1.0.

[Claim 5] The manufacture approach of the photosensitive lithography version given in any 1 term of claims 1-4 to which said cation is characterized by being the organic alkali of the carbon atomic numbers 2-20.

[Claim 6] The manufacture approach of the photosensitive lithography version given in any 1 term of claims 1-4 to which said cation is characterized by being a metal ion more than bivalence.

[Claim 7] The manufacture approach of the photosensitive lithography version according to claim 6 that the metal ion more than said bivalence is characterized by being alkaline-earth-metal ion.

[Claim 8] The base material for photosensitive lithography plates characterized by there being more total quantity of the nitrogen atom detected from this support surface and alkaline earth metal than the amount of alkali metal in a surface roughening process, anodizing, and the base material for photosensitive lithography plates by which alkali silicate processing was carried out after that at least.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the photosensitive lithography version, and the base material for the photosensitive lithography versions.

[0002]

[Description of the Prior Art] \*\* In case the printing version is usually produced from the photosensitive lithography version (it is also henceforth called a PS plate), after developing negatives with an alkaline developer after carrying out image exposure through a film manuscript at this PS plate and removing the non-image section, washing and desiccation processing are performed and the activity which removes the sensitization layer which became the shade of a film edge or dust, was not developed but remains with elimination liquid is done. Although this elimination liquid usually consists of the acid, a solvent, a thickener, etc., the usable solvent is restricted and un-arranging -- elimination becomes inadequate -- is arising from an environment in recent years and a rise of insurance consciousness with the conventional printing version.

[0003] then -- for example, although the art processed by the matter with the amino group and an acidic group is proposed before preparing a photosensitive constituent layer on surface roughening and the aluminum base material by which anodizing was carried out at JP,60-149491,A and JP,60-149491,A, good elimination with the above-mentioned elimination liquid is not attained, but this art also has much remains remainder of elimination, and change of the grain color in elimination order is size, consequently the check of proof comparison and a water riser is difficult -- etc. -- a problem is produced.

[0004] \*\* since a base material be aluminum again in that case although the processing which develop a negatives with an alkaline developer and remove the non-image section be make after carry out image exposure through a film manuscript at this PS plate in case the printing version be create from the above-mentioned PS plate, if an alkaline developer be touch, aluminum will dissolve, and the amount of the dissolution react with the component in a developer, generate a sludge, and a problem of shorten the liquid life of a developer be.

[0005] So, to JP,2-107490,A The technique in which pH of 25 degrees C processes surface roughening and the aluminum base material by which anodizing was carried out with the alkali-metal silicate of 11.5-13.0 to JP,2-185493,A The technique of processing surface roughening and the aluminum base material by which anodizing was carried out with the alkali-metal silicate of pH 11.5-13.0, specific gravity 1.02-1.17, electric conductivity 35 - 180 second/cm Moreover, after pH of 25 degrees C processes surface roughening and the aluminum base material by which anodizing was carried out with the alkali-metal silicate of 11.5-13.0 to JP,5-278362,A, The technique of preparing a hydrophilic under coat and manufacturing a PS plate before processing by the aqueous acids of pH 1-6, preparing a sensitization layer on this and preparing this sensitization layer as occasion demands is proposed. It is hard to produce dirt for the printing version with those techniques, and is high print durability, and it is indicated that the dissolution into the developer of an aluminum base material is controlled.

[0006] However, although the dissolution of the aluminum base material at the time of development is controlled to some extent by the above-mentioned technique, the non-streak

section after development dyes blue, and produces the problem of being hard coming to carry out proof comparison. Moreover, since hydrophilization of the aluminum support surface before preparing a sensitization layer by silicate processing is carried out, adhesion with the sensitization layer which is hydrophobicity becomes weaker, and there is also a problem that print durability becomes inadequate.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in offering the manufacture approach of the PS plate which this invention is proposed based on the above-mentioned actual condition, is excellent in erasability in case the 1st purpose eliminates the unnecessary streak section from a PS plate with elimination liquid at the process which produces the printing version, and does not produce the remains remainder of elimination.

[0008] Furthermore, the 2nd purpose does not produce the coloring matter remainder in the non-streak section after the development of a PS plate, it is easy proof comparison and the adhesive property of the aluminum base material and sensitization layer which were obtained by carrying out a surface roughening process is to offer the manufacture approach of the PS plate in which is good and the printing-proof force of the lithography version is excellent.

[0009] The erasability at the time of eliminating the unnecessary streak section with elimination liquid at the process at which the 3rd purpose furthermore produces the lithography version from a PS plate is excellent, the remains remainder of elimination is not produced, and the coloring matter remainder is not produced in the non-streak section after development, and proof comparison is easy and is to offer [ an adhesive property with a sensitization layer, and ] the base material for PS plates which has the printing-proof force in which it excelled if lengthened.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The 1st, 2nd, and 3rd purposes of the above of this invention are attained by the following configuration.

[0011] 1. Manufacture approach of photosensitive lithography version characterized by preparing layer of photosensitive constituent after processing this aluminum base material with processing liquid containing cation in manufacture approach of photosensitive lithography version of coming to prepare layer of photosensitive constituent on surface roughening process and aluminum base material by which anodizing was carried out.

[0012] 2. Manufacture approach of photosensitive lithography version characterized by preparing layer of photosensitive constituent after processing this aluminum base material with processing liquid containing cation in manufacture approach of photosensitive lithography version of coming to prepare layer of photosensitive constituent on aluminum base material by which alkali-metal silicate processing was carried out surface roughening process, anodizing, and after that.

[0013] 3. Manufacture approach of photosensitive lithography version characterized by making amount of element equivalent to cation contained in processing liquid which is decreased rather than amount of alkali metal detected from aluminum support surface after processing with processing liquid which contains cation after said alkali-metal silicate processing processing- before, and is detected from support surface increase.

[0014] 4. Manufacture approach of photosensitive lithography version which processing liquid used for this alkali silicate processing contains cations other than alkali-metal ion in manufacture approach of photosensitive lithography version of coming to prepare layer of photosensitive constituent on surface roughening process, anodizing, and aluminum base material by which alkali silicate processing was carried out after that, and is characterized by for range of quantitative ratio of cations other than alkali-metal ion to all cations in this processing liquid to be 0.01-1.0.

[0015] 5. Manufacture approach of photosensitive lithography version given in any 1 term of claims 1-4 to which said cation is characterized by being organic alkali of carbon atomic numbers 2-20.

[0016] 6. Manufacture approach of photosensitive lithography version given in any 1 term of claims 1-4 to which said cation is characterized by being metal ion more than bivalence.

[0017] 7. Manufacture approach of photosensitive lithography version according to claim 6 that metal ion more than said bivalence is characterized by being alkaline-earth-metal ion.

[0018] 8. Base material for lithography plates characterized by there being more total quantity of nitrogen atom detected from this support surface and alkaline earth metal than amount of alkali metal in surface roughening process, anodizing, and base material for photosensitive lithography plates by which alkali silicate processing was carried out after that at least.

[0019] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0020] The base material for PS plates obtained by the manufacture approach of the PS plate of this invention and this manufacture approach has the description in the base material for PS plates obtained by the art and this art of an aluminum base material for manufacturing this PS plate. Namely, it processes with the processing liquid which contains a cation after performing a surface roughening process and anodizing for an aluminum base material in claims 1, 5-7. It processes with the processing liquid which contains a cation after performing a surface roughening process, anodizing, and processing according an aluminum base material to alkali-metal silicate processing liquid in claims 2, 3, 5-7. After performing processing with the alkali-metal silicate processing liquid which contains a surface roughening process, anodizing, and a cation for an aluminum base material, he prepares a sensitization layer and is trying to obtain a PS plate in claims 4-7. Moreover, claim 8 has prescribed the PS plate obtained by the manufacture approach of above-mentioned claims 2-7.

[0021] The [manufacture approach of a PS plate given in claims 1, 5-7] by the manufacture approach of the PS plate of this invention a publication, to above-mentioned claims 1, 5-7 By Ushiro of the surface roughening process in the production process of the PS plate of this invention mentioned later, and anodizing It is characterized by processing an aluminum base material with the processing liquid which contains the following cation before preparing a sensitization layer. In above-mentioned claim 5 The organic alkali of the carbon atomic numbers 2-20 is used preferably as said cation. In above-mentioned claim 6 The metal ion more than divalent is used preferably as said cation, and alkaline-earth-metal ion is used preferably as a metal ion more than divalent [ said ] in claim 7.

[0022] <Organic alkali of the carbon atomic numbers 2-20 as a cation> as a concrete compound of the organic alkali of the above-mentioned carbon atomic numbers 2-20 For example, alkylamine, a trimethylamine, triethylamine, Tri n propylamine, a dipropyl amine, dibutyl amine, dicyclohexylamine, N-methylcyclohexyl amine, tetramethylammonium hydroxide, Hydroxylation tetraethylammonium, hydroxylation tetra--n-propyl ammonium, Hydroxylation tetra--n-pentyl ammonium, a hydroxylation choline, a butyldimethyl amine, Propylamine, a butylamine, pentylamine, cyclohexylamine, Dimethyl benzylamine, diethyl ethanolamine, amino diethyl ethanolamine, Dimethylethanolamine, methyldiethanolamine, a methylethanol amine, A pyrrolidine, picoline, a pyridine, a piperidine, a methyl piperidine, ethylenediamine, ethylene urea, tetramethylethylenediamine, tetramethyl propylenediamine, quinuclidine, etc. can be mentioned.

[0023] When the carbon atomic number of the above-mentioned alkali of this invention is less than two, in case the unnecessary streak section is eliminated from a PS plate with elimination liquid at the process which produces the lithography version, erasability is bad and tends to produce the remains remainder of elimination, and also when a carbon atomic number exceeds 20, it becomes easy to produce the remains remainder of elimination here.

[0024] Furthermore, in the manufacture approach of the PS plate of this invention given in above-mentioned claims 1, 5-7, the processing liquid which dissolves and turns into lower alcohol, such as a methanol, ethanol, and propanol, or which mixed liquor, for example so that it may become 0.1 - 5 % of the weight preferably about the above-mentioned organic alkali is used, and processing processing is carried out by methods, such as immersion, shower supply, and spreading, at the aluminum base material after anodic oxidation using this processing liquid. Moreover, it is desirable that may cool / heat an aluminum support surface and/or processing liquid at 10-80 degrees C, and the processing time sets them as 0.1 seconds - a 3-minute about room preferably at the time of processing with the above-mentioned processing liquid. Moreover, if there is need, it is desirable for water or alcohol to wash after processing with the above-mentioned processing liquid, and to dry subsequently.

[0025] In this invention, you may be a metal ion more than bivalence as the above-mentioned

cation. Moreover, as a metal ion more than this bivalence  $Mg^{2+}$ ,  $calcium^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , Polyvalent metal ion, such as  $aluminum^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ , and  $Pb^{4+}$ , is mentioned. Alkaline-earth-metal ion, such as  $Mg^{2+}$ ,  $calcium^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Ba^{2+}$ , is more preferably desirable, and erasability with elimination liquid serves as a defect, the metal ion, i.e., the alkali-metal ion, of monovalence.

[0026] Moreover, to processing using the metal ion more than bivalence as the above-mentioned cation, the water solution which contains the metal ion more than this bivalence 0.1 to 5% of the weight is desirable as processing liquid, and other processing conditions are the same as that of the case of the above-mentioned organic alkali to it.

[0027] Moreover, other acids or bases may be added in processing liquid, and pH may be adjusted to it.

[0028] The production process of the PS plate of this invention given in claims 1, 5-7 including the process hereafter processed with the processing liquid containing the above-mentioned cation is explained below.

[0029] <Production process of a PS plate> As an aluminum base material ingredient used for the manufacture approach of the PS plate of this invention, an aluminum plate or an aluminium alloy plate is used, and the alloy of metals, such as silicon, copper, manganese, chromium, zinc, lead, a bismuth, nickel, titanium, sodium, and iron, and aluminum is used that what is necessary is just what can be used as a plate of the lithography version as an alloy of this aluminium alloy plate.

[0030] In order to remove the fats and oils on the front face of an aluminum plate, rust, a contaminant, etc. in advance of surface roughening, as for the above-mentioned aluminum plate and an aluminium alloy plate (these are also hereafter called aluminum plate), it is desirable to perform cleaning processing. As this cleaning processing, the emulsion cleaning processing using emulsions, such as solvent degreasing by trichlene, thinner, etc., kerosine, and triethanol, etc. can be used. Moreover, in order to remove dirt and the natural oxidation coat which are not removed only by the above-mentioned cleaning processing, alkali water solutions, such as caustic alkali of sodium, can also be used. Since smut generates on the surface of a base material when alkali water solutions, such as caustic alkali of sodium, are used for the above-mentioned cleaning processing, it is desirable for it to be immersed in acids, such as phosphoric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, and a chromic acid, or these mixed acids in this case, and to perform a desmut treatment.

[0031] The surface roughening process of cleaning processing and the aluminum plate by which the desmut treatment was carried out is carried out by the need as mentioned above. Although electrochemical surface roughening is important as the approach of this surface roughening process, mechanical surface roughening may be used together. In the above-mentioned electrochemical surface roughening, as for the electrical potential difference impressed, 1-50V are desirable, and 2-30V are still more desirable. Moreover, an alternation wave current to which quantity of electricity ( $Q_a$ ) serves as size from quantity of electricity ( $Q_c$ ) at the time of cathode at the time of an anode plate is added, and it is desirable at the time of an anode plate 10 - 150 A/dm<sup>2</sup> and that current density carries out electrolysis surface roughening on condition that 20 - 100 A/dm<sup>2</sup> preferably.

[0032] It is the wave which is made to exchange the polarity of positive/negative by turns and is acquired as the above-mentioned alternation wave current, and if it seems that  $Q_a$  becomes large from  $Q_c$ , it can be used by the wave of any forms.  $Q_a$  and  $Q_c$  have desirable 100-1000C / dm<sup>2</sup>. 10-50 degrees C of temperature are desirable, and it is [ the acid electrolytic solution ] still more desirable. [ of 15-45 degrees C ] The acid used for the acid electrolytic solution has a hydrochloric acid or a nitric acid, especially a desirable nitric acid, and the concentration has 0.01 - 5 desirable % of the weight.

[0033] A nitrate, a chloride, amines, aldehydes, a phosphoric acid, a chromic acid, a boric acid, an acetic acid, oxalic acid, etc. can be added to the acid electrolytic solution if needed.

[0034] About electrochemical surface roughening, it is indicated by JP,48-28123,B, the British patent No. 896563 specification, and JP,53-67507,A, and these approaches can be applied in this invention, for example. Moreover, the approach of carrying out electrolysis processing of the front face according to a direct current in the acid electrolytic solution containing a hydrochloric

acid or a nitric acid can also be used.

[0035] As a mechanical surface roughening method used together with the above-mentioned electrochemical surface roughening, approaches, such as ball polish, brushing, blasting polish, buffing, and honing polish, can be used, for example. Also in this, brushing and/or honing polish are desirable. Furthermore, by imprinting a split-face pattern, putting lamination and a pressure for the sheet by which surface roughening was carried out beforehand on a support surface, surface roughening can also be performed and electrochemical surface roughening is usually performed after the above-mentioned mechanical surface roughening.

[0036] When carrying out combining two or more surface roughening as mentioned above, it is desirable to perform chemical etching processing immersed in the water solution of an acid or alkali between each surface roughening process. As the above-mentioned acid, a sulfuric acid, persulfuric acid, fluoric acid, a phosphoric acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, etc. are mentioned, for example, and a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. are mentioned as a base, for example. It is desirable to use the water solution of alkali also in these. As for chemical etching processing, it is desirable to carry out by processing for 5 to 300 seconds in 40-100-degree C solution temperature using these acids or the 0.05 - 40-% of the weight water solution of alkali.

[0037] Since smut generates on the surface of an aluminum plate when chemical etching processing immersed in the water solution of alkali is performed, it is desirable for an aluminum plate to be immersed in acids, such as a phosphoric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, and a chromic acid, or these mixed acids, and to perform a desmut treatment.

[0038] Subsequently as for the aluminum plate by which the surface roughening process was carried out, anodizing is performed. As the electrolytic solution used for anodizing, if a porosity oxide film is formed, anythings can be used, and generally, although mixed acids which combined these two or more kinds, such as a sulfuric acid, a phosphoric acid, oxalic acid, a chromic acid, sulfamic acid, and benzenesulfonic acid, are used, what makes a sulfuric acid a subject is desirable [ the electrolytic solution ] in this invention. Although the processing conditions of anodic oxidation cannot generally be specified since they change with the electrolytic solutions to be used variously, generally the conditions whose concentration of the electrolytic solution is 10 seconds - 1 - 80-% of the weight, temperature [ of 5-70 degrees C ], current density 1 - 60 A/dm<sup>2</sup>, electrical-potential-differences 1-100V, and electrolysis time amount 5 minutes are suitable. An alternating current can also be used, although a sulfuric-acid method is desirable and processing is usually performed by the direct current. As for the concentration of a sulfuric acid, it is desirable that electrolysis processing is carried out for 20 - 250 seconds ten to 50% of the weight by the temperature of 20-50 degrees C, current density 1 - 20 A/dm<sup>2</sup>. It is more desirable to contain aluminum ion in the electrolytic solution.

[0039] Sealing of the aluminum plate by which anodizing was carried out may be carried out by the need using silicate processing liquid. The aluminum plate in which sealing was carried out by the need is processed with the processing liquid containing said alkali which is the description of this invention, and the aluminum base material of this invention is obtained.

[0040] In addition, on the aluminum base material of obtained this invention, a hydrophilic layer may be prepared further. The high molecular compound which includes amino acid given in each official report of alkali-metal silicate given in a U.S. Pat. No. 3,181,461 specification, a hydrophilic cellulose given in a U.S. Pat. No. 1,860,426 specification, JP,6-94234,B, and JP,6-2436,B and its salt, the amines that have the hydroxyl of a publication in JP,5-32238,B and its salt, phosphate given in JP,62-19494,A, and the monomeric unit that has the sulfonic group of a publication in JP,59-101651,A in formation of this hydrophilic layer can be used.

[0041] Furthermore, in order to rub and to prevent a blemish, and in order [ to the sensitization layer at the time of superposition when considering as the photosensitive lithography version ] to prevent the elution of the aluminum component to the inside of a developer at the time of development, processing which prepares the protective layer on a rear face of a base material which is indicated by each official report, such as JP,50-151136,A, JP,57-63293,A, JP,60-73538,A, JP,61-67863,A, and JP,6-35174,A, can be performed.

[0042] A sensitization layer is prepared on the aluminum base material obtained as mentioned



above, and the PS plate of this invention is obtained.

[0043] The [manufacture approach of a PS plate given in claims 2, 3, 5-7] After the manufacture approach of a PS plate given in claims 2, 3, 5-7 of this invention performs a surface roughening process, anodizing, and processing according an aluminum support surface to alkali-metal silicate processing liquid, the description is that it processes with the processing liquid containing a cation. That is, by Ushiro of the above-mentioned anodizing, except processing with alkali-metal silicate processing liquid being performed before the above-mentioned cation processing, it is the same as that of the case of the manufacture approach of the PS plate of a publication to said claims 1, 5-7, and, similarly the organic alkali of the carbon atomic numbers 2-20 or the metal ion more than bivalence is preferably used for them as this cation.

[0044] As the above-mentioned alkali-metal silicate processing liquid, the alkali-metal silicate water solution whose concentration of 3.0-4.0, and an alkali-metal silicate the mole ratio of  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M expresses alkali metal) is 0.05 - 0.5 % of the weight is used. As for the immersion conditions of the hydrophilization processing by this alkali-metal silicate water solution, it is desirable to be immersed in the alkali-metal silicate water solution whose pH in 25 degrees C is 9-12 for 1 - 90 seconds at 20-60 degrees C. A sodium silicate, a potassium silicate, etc. are used as an alkali-metal silicate. Moreover, in order to adjust pH, minute amount addition of the hydroxide may be carried out.

[0045] moreover, as a mode of more desirable operation of this invention specified by said claim 3 When it processes with the processing liquid containing processing and a cation according the above-mentioned aluminum support surface to a surface roughening process, anodizing, and alkali-metal silicate processing liquid and an aluminum base material is manufactured, The last twist which processes the amount of the alkali metal detected from the aluminum support surface of Ushiro who processed with the processing liquid containing this cation by this cation is also decreased. So that the last twist which processes the amount of the element equivalent to the cation contained in the processing liquid detected from the aluminum support surface of Ushiro who processed with the processing liquid which furthermore contains this cation by this cation may also be made to increase The layer of a photosensitive constituent is prepared on the aluminum base material processed and obtained, and a PS plate is manufactured. The PS plate which has erasability and print durability with further excellent elimination liquid by it is obtained.

[0046] Here, when the last twist which processes the amount of the alkali metal detected from the aluminum support surface of Ushiro who processed with the processing liquid containing the above-mentioned cation by this cation is also made to increase, improvement in erasability with the above-mentioned elimination liquid and print durability is not found. When the amount of the element equivalent to the cation contained in the processing liquid detected from the aluminum support surface of Ushiro who processed with the processing liquid which furthermore contains the above-mentioned cation does not increase the last twist processed by this cation, either, improvement in erasability with the above-mentioned elimination liquid and print durability is not found too.

[0047] In addition, measurement of the amount of the element equivalent to the cation contained in the processing liquid detected from an aluminum support surface before and after processing with the processing liquid containing the amount and the above-mentioned cation of alkali metal which are detected from an aluminum support surface before and after processing with the processing liquid containing the cation in above-mentioned claim 3 performed XPS measurement on the conditions shown below.

[0048] Resolution: 1.5-1.7eV (pure  $\text{Ag}3d_{5/2}$  full width at half maximum prescribe resolution).

[0049] Assay: About the obtained spectrum, it is COMMON made from VAMAS-SCA-JAPAN. DATA PROCESSING SYSTEM It is Count about each [ after changing into a format of VAMAS software using Ver.2.3 (it is hereafter called VAMAS software) or subsequent ones ] element. The calibration of Scale is performed and smoothing processing of five points is performed. It asks for peak area reinforcement (cps x eV) centering on the peak location of each element. The following sensitivity is used and it asks for the atomic number concentration (at.%) of each element.

[0050] The manufacture approach of the PS plate a publication to aluminum2p:0.570, calcium2p:5.130, K2s:1.950, Mg2s:0.525, Na1s:7.990, Si2p:0.865, and N1s:1.770 [manufacture approach of PS plate according to claim 4 to 7] aforementioned claims 4-7 By Ushiro of anodizing, in case silicate processing is performed, the processing liquid used for this silicate processing contains cations other than alkali-metal ion. All cation pairs are carried out and it is characterized by that the range of the amount of cations other than alkali-metal ion is 0.01-1.0 containing alkali-metal ion (Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, Fr+). The amount of cations other than the alkali-metal ion to all the cations containing the alkali-metal ion in the above-mentioned processing liquid becomes insufficient [ less than 0.01 / the improvement effect over the coloring matter remainder of the PS plate after development ], when exceeding 1.0, a surface hydrophilic property falls, and it becomes easy to produce dirt at the time of printing. Moreover, when the amount of cations other than the alkali-metal ion to all the cations containing the alkali-metal ion in the above-mentioned processing liquid exceeds 1.0, a surface hydrophilic property falls too and it becomes easy to produce dirt at the time of printing.

[0051] as cations other than the above-mentioned alkali-metal ion, it is the same as that of the case of the manufacture approach of a PS plate given in said claims 1, 5-7 -- it is the organic alkali of the carbon atomic numbers 2-20 preferably, or the metal ion more than bivalence can be used.

[0052] [Base material for PS plates according to claim 8] the base material for PS plates of this invention according to claim 8 The total quantity of the nitrogen atom which is the base material obtained by said manufacture approach according to claim 2 to 7, and is detected from this support surface, and alkaline earth metal It is characterized by many things rather than the total quantity of alkali metal, if there is less total quantity of the nitrogen atom detected from this support surface and alkaline earth metal than the total quantity of alkali metal, it will tend to produce the coloring matter remainder, and if [ than the total quantity of alkali metal ] more, the improvement effect of the coloring matter remainder can be acquired.

[0053] In addition, the amount of the nitrogen atom detected from the above-mentioned support surface, alkaline earth metal, and alkali metal is measured by the method of detecting the amount of the element equivalent to the cation in the case of the term of the manufacture approach of said base material for PS plates according to claim 3, and the amount of alkali metal, and the same approach.

[0054] In addition, the condition with more total quantity of the nitrogen atom and alkaline earth metal which are detected from the above-mentioned support surface than the amount of alkali metal can be acquired by said manufacture approach according to claim 2 to 7.

[0055] On the base material for PS plates (a base material according to claim 8 is included) obtained by the manufacture approach of said claims 1-7, the layer (it is also henceforth called a sensitization layer) of the photosensitive constituent mentioned later is formed, and the PS plate of this invention is obtained.

[0056] <Formation of a sensitization layer> On an aluminum base material, the PS plate of this invention carries out spreading processing of the following photosensitivity constituent, forms a sensitization layer, and is obtained. The photosensitive constituent of the negative mold which uses as a sensitization component the photopolymerization nature constituent which uses as a principal component the photosensitive constituent of the positive type which uses o-quinone diazide compound as a sensitization component, for example, the photosensitive constituent of the negative mold which uses photosensitive diazonium salt and a photosensitive azide compound as a sensitization component, and the compound that has the ethylene nature partial saturation double bond in which addition polymerization is possible, the optical cross-linking compound containing cinnamic acid or a dimethyl maleimide radical, etc. as the above-mentioned photosensitive constituent is mentioned. As a photosensitive constituent, what was indicated by the Japanese-Patent-Application-No. No. 151036 [ eight to ] specification and the Japanese-Patent-Application-No. No. 231444 [ seven to ] specification is desirable.

[0057] <Processing with the elimination liquid of a PS plate> With the lithography version, for example, the lithography version which is manufactured by photoengraving process, the unnecessary image produced inevitably and the image section which needs deletion correction

may be produced, and correction is needed. For example, it is necessary for the unnecessary image section to occur based on the exposure excess and deficiency produced in a form plate, and to correct this by the dirt of an original film, the crack, a cut end, etc.

[0058] Although the elimination liquid from which the unnecessary image section of such a lithography version is removed is indicated by each official report, such as JP,54-89806,A and JP,5-2231,B, as a solvent of the elimination liquid preferably used for this invention, lactone, ether, ketones, alcohols, etc. are used preferably, for example. As the above-mentioned lactone, there are a butyrolactone, a valerolactone, hexano lactone, etc. and there is glycol ether as ether. For example, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 2-isopropoxy ethanol, Glycol mono-aryl ether, such as glycol monoalkyl ether, for example, 2-phenyl ethanol etc.; such as 2-butyl glycol, For example, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Diethylene-glycol mono-isopropyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, JICHIEREN glycol monoalkyl ether, such as the diethylene-glycol mono-isobutyl ether For example, the triethylene glycol monomethyl ether, the triethylene glycol monoethyl ether, Triethylene glycol monoalkyl ether, such as the triethylene glycol monobutyl ether For example, ethylene glycol dialkyl ether, such as ethylene glycol wood ether For example, diethylene-glycol dialkyl ether, such as diethylene-glycol diethylether, such as diethylene-glycol wood ether and diethylene-glycol diethylether, etc. is contained. A methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, a diethyl ketone, methyl butyl ketone, methyl isobutyl ketone, ethyl butyl ketone, butyrone, methyl amyl ketone, methyl hexyl ketone, valerone, a mesityl oxide, diacetone alcohol, a cyclohexanone, methylcyclohexanone, an acetophenone, an isophorone, an acetylacetone, acetonylacetone, etc. are contained in ketones. As alcohols, a methanol, ethanol, a butanol, octyl alcohol, benzyl alcohol, etc. are mentioned, for example. N,N-dimethylformamide, a tetrahydrofuran, dioxane, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned other than these.

[0059] It is suitable for the above-mentioned solvent to make it contain in 30 - 85% of the weight of the range more preferably 20 to 90% of the weight to the elimination liquid AUW of this invention.

[0060] The elimination liquid used for this invention can be made to contain a surfactant if needed. The surfactant is effective in order to promote that each component contained in the elimination liquid used for this invention permeates the image section of the lithography version more at fitness, to mix each component further contained in elimination liquid good and to enable it to form a stable solution. As this surface active agent, polyoxyethylene alkyl ether Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene poly styryl phenyl ether, Polyoxyethylene polyoxypropylene alkyl ether and glycerol fatty-acid partial ester Sorbitan fatty-acid partial ester and PENTA ERIS toll fatty-acid partial ester Propylene glycol mono-fatty acid ester, cane-sugar fatty-acid partial ester, An oxyethylene oxypropylene block copolymer and polyoxyethylene sorbitan fatty-acid partial ester Polyoxyethylene sorbitol fatty-acid partial ester and polyethylene glycol fatty acid ester Polyglycerin fatty-acid partial ester and polyoxyethylene-ized castor oil Polyoxyethylene glycerol fatty-acid partial ester and fatty-acid diethanolamide N and N-bis--2-hydroxy alkylamines, polyoxyethylene alkylamine, Nonionic surfactants, such as triethanolamine fatty acid ester and a trialkyl amine oxide, Fatty-acid salts, loon chain acid chloride, and hydroxy alkane sulfonates Alkane sulfonates, dialkyl sulfo amber acid ester salts, Linear alkylbenzene sulfonate and branched chain alkylbenzene sulfonates Alkyl naphthalenesulfonate and alkyl phenoxy polyoxyethylene PUROPIRUSURUHON acid chloride Polyoxyethylene alkyl sulfophenyl ether salts and N-methyl-N-oleyl taurine sodium N-alkyl sulfo amber acid monoamide disodium salts and petroleum sulfonates Sulfation castor oil, sulfation nest's foot oil, the sulfate salts of aliphatic alkylester, Alkyl-sulfuric-acid ester salts, polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate salts, Fatty-acid monoglyceride sulfate salts, polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfate salts, Polyoxyethylene styryl phenyl ether sulfate salts, alkyl phosphoric ester salts, Polyoxyethylene-alkyl-ether phosphoric ester salts, polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether phosphoric ester salts, The partial saponification objects of a styrene-maleic-anhydride copolymerization object, and the partial saponification objects of an olefin-maleic-anhydride copolymerization object Anionic surfactants, such as naphthalene sulfonate formalin condensates, Alkylamine salts, quarternary ammonium salt, polyoxyethylene

alkylamine salts, Amphoteric surface active agents, such as cationic surface active agents, such as a polyethylene polyamine derivative, carboxy betaine, amino carboxylic acids, sulfobetaine, amino sulfates, and imidazoline, are mentioned. A polyoxyethylene and a certain thing can also be read as polyoxyalkylene, such as polyoxymethylene, polyoxypropylene, and a polyoxy butylene, in the surface active agent mentioned above.

[0061] Since each component contained in white-out is mixed good, nine or more surfactants have [ among these ] HLB more desirable [ a nonionic surface active agent and an anionic surfactant are desirable, and ]. Furthermore, they are desirable in order for polyoxyethylene alkyl phenyl ether, an oxyethylene oxypropylene block copolymer, polyoxyethylene sorbitan fatty-acid partial ester, polyoxyethylene sorbitol fatty-acid partial ester, poly ERICHIREN glycol fatty acid ester, and polyglycerin fatty-acid partial ester to make image section quenching of elimination liquid good.

[0062] The most desirable thing is an oxyethylene oxypropylene block copolymer. It may be independent, or two or more sorts may be mixed, and these surfactants are made to contain in 3 - 25% of the weight of the range more preferably one to 40% of the weight to the AUW of the elimination liquid concerning this invention.

[0063] The elimination liquid used for this invention can contain a coloring agent, the acid, water, a viscosity modifier, etc. other than said component.

[0064] When a coloring agent desires contrast visually, it can be made to contain, and specifically, it has inorganic pigments including colors, such as a crystal violet, a safranin, Brilliant Blue, Malachite Green, and acid Rhodamine B, an organic pigment, etc. These coloring agents are preferably used in 0.001 - 0.01% of the weight of the range 0.0001 to 0.05% of the weight to the AUW of the elimination liquid used for this invention.

[0065] As acid, organic acids, those salts, etc., such as inorganic acids, such as fluoric acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, persulfuric acid, a nitric acid, permanganic acid, a phosphoric acid, fluoroboric acid, and a \*\* hydrofluoric acid, an acetic acid, citric acid, an apple acid, a lactic acid, oxalic acid, trichloroacetic acid, a tannic acid, phytic acid, p-toluenesulfonic acid, and phosphonic acid, are mentioned, for example. Since fluoric acid, a phosphoric acid, fluoroboric acid, or those salts are improvement in the correction effectiveness among these acid, it is desirable. these acid is independent -- or you can use two or more sorts, combining, and it is made to contain in 0.3 - 8.0% of the weight of the range more preferably 0.1 to 15% of the weight to the AUW of elimination liquid

[0066] About water, although inevitably added by the above-mentioned elimination liquid by adding various compounds, such as an acid which contains a water component in structure, you may add on an others and selection target at this elimination liquid. A desirable addition is 3 - 20 % of the weight more preferably one to 30% of the weight to elimination liquid AUW.

[0067] As a viscosity modifier, high molecular compounds, such as reforming celluloses, such as inorganic thickeners, for example, methyl cellulose, such as silicic acid impalpable powder, hydroxypropyl methylcellulose, and a carboxymethylcellulose sodium salt, gum arabic, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl methyl ether, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a vinyl methyl ether-maleic-anhydride copolymer, and a vinyl acetate-maleic-anhydride copolymer, are mentioned, for example. Especially, a reforming cellulose, a polyvinyl pyrrolidone, and the two above-mentioned sorts of maleic-anhydride copolymers are desirable, and are a reforming cellulose and polyvinyl pyrrolidones, such as hydroxypropyl methylcellulose, most preferably. Although an addition is changeable so that two or more sorts can be mixed, it can also use and it may become the viscosity of hope even if these viscosity modifier is independent, in this invention, it is preferably used in 1 - 15% of the weight of the range still more preferably 0.5 to 25% of the weight to elimination liquid.

[0068] When there is the image section unnecessary for the lithography version which the development ended, the above-mentioned elimination liquid is applied to the image section, and the image section is eliminated. When giving the elimination liquid used for this invention to the lithography version, it is desirable to eliminate, after rinsing after development and carrying out the squeegee of this rinsing water. After including elimination liquid in a brush as the concrete approach of elimination, applying this to the image section, and making it install for [ about 10

seconds - ] several minutes or grinding against a brush lightly after spreading, an elimination float is poured by rinsing and last approach is common. Thus, printing is presented with it after the lithography version with which the image of the unnecessary section was eliminated finishes down stream processing, such as the usual gum \*\*.

[0069]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, thereby, the mode of operation of this invention is not limited.

[0070] [The examples 1-7 (for this inventions) and the example 1 (for a comparison) of a comparison] concerning claims 1, 5-8

<Preparation of base materials 1-8> It rinsed, after immersing the front face of an aluminum plate (jis1050, temper H16) with a thickness of 0.24mm in the sodium-hydroxide water solution for 20 seconds 10 50-degree C% of the weight and performing cleaning processing, and the sulfuric acid neutralized 10% and it rinsed further. Subsequently, using the sinusoidal wave alternative current, electrolysis time amount was adjusted, electrochemical-surface-roughening processing was performed, and the aluminum base material was produced so that the amount of etching might become the value of 35 mg/dm<sup>2</sup> in hydrochloric-acid electrolytic-solution and current density 60 A/dm<sup>2</sup> about this aluminum plate in the temperature of 30 degrees C, and 9mm of distance between electrodes 1%. In addition, the amount of etching in the above-mentioned electrochemical surface roughening was immersed for 30 seconds after the above-mentioned electrochemical-surface-roughening processing and into the 30-% of the weight sulfuric-acid water solution kept at 60 degrees C, and was made into the difference of the weight of Ushiro who removed the smut component which makes a subject the hydroxylation aluminum generated by electrochemical-surface-roughening processing, and the weight before the above-mentioned electrochemical-surface-roughening processing.

[0071] After the above-mentioned electrochemical-surface-roughening processing, it etches so that it may be immersed in a sodium-hydroxide water solution 1 50-degree C% and the amount of dissolutions may become 2.0 g/m<sup>2</sup>. It is immersed in a sulfuric-acid water solution 10 25-degree C%, and neutralization processing is performed. Further subsequently, in 20% sulfuric-acid water solution Anodizing was performed for 60 seconds on condition that the temperature of 25 degrees C, and current density 2 A/dm<sup>2</sup>, after treatment with alkali processing liquid was performed on the conditions of Table 1, processing of only base materials 1-7 (for this inventions) and rinsing was performed, and the base material 8 (for a comparison) was obtained.

[0072] <Preparation of a PS plate> The wire bar was used for the above-mentioned base materials 1-8, the coating liquid of the photosensitive constituent of the following presentation was applied to them, it dried at 80 degrees C, and eight kinds of PS plates were obtained. At this time, the spreading weight after desiccation of a photosensitive constituent was 1.8 g/m<sup>2</sup>.

[0073]

(Photosensitive constituent)

The esterification reactant of 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl chloride and 2, 3, and 4-trihydroxy benzophenone 0.5g 2.0g (weight average molecular weight: 2300) of phenol formaldehyde resin 2-(p-butoxy phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-S-triazine 0.02g Naphthoquinone -1 and 2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.03g Crystal violet 0.01g Oil blue #603 (the ORIENT chemical-industry incorporated company make) 0.015g Ethylene dichloride 18g 2-methoxy ethyl acetate After performing exposure to eight kinds of PS plates obtained as mentioned above 12g for 50 seconds in a true hardening on frame using a 3kW metal halide lamp through the positive film which was able to be burned in the image from the distance of 1m, The mole ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O developed negatives in 5.26% water solution (pH=12.7) of the specific silicate of 1.74.

[0074] Subsequently, the reflection density of the grain of the part to which elimination, rinsing, and the development ink peak (ink: FP-2 Fuji Photo Film make) were performed, and the elimination condition and elimination liquid of an image adhered in some images was fully measured after rinsing and desiccation using the elimination liquid of the following presentation, and the result was shown in Table 1.

[0075]

(Elimination liquid)

Gamma-butyrolactone The 71.0 weight sections Pure water The 10.0 weight sections Acid  
Rhodamine B The 0.02 weight section Polyoxyethylene polyoxypropylene ether The 8.0 weight  
sections Hydroxypropyl methylcellulose The 2.0 weight sections Powder silicon dioxide The 9.0  
weight sections [0076]

[Table 1]

実施形態	支持体 No.	後処理条件			特性		備考
		後処理液組成(重量%)	処理条件	乾燥条件	消去性	消去跡残り (反射濃度差)	
実施例 1	1	トリエタノールアミン 水	0.5 99.5 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.03(○)	本発明
実施例 2	2	メチルエタノールアミン 水	1.0 99.0 40℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.02(○)	
実施例 3	3	ジメチルエタノールアミン メタノール 水	0.5 30.0 69.5 25℃で 10秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.03(○)	
実施例 4	4	ジエチルエタノールアミン メタノール 水	1.0 50.0 49.0 50℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.04(○)	
実施例 5	5	塩化カルシウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.03(○)	
実施例 6	6	塩化マグネシウム 水	1.5 99.0 40℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.04(○)	
実施例 7	7	塩化アルミニウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.05(○)	
比較例 1	8	水洗のみ	—	110℃ 3分	不良	0.28(×)	比較

(注) 消去性：画像の一部に消去液を塗布し、20秒放置した後水洗し、200℃ 6分の加熱処理をした後、

現像インキ盛りを行い、インキの付着の状態を評価した。

消去跡残り：(現像後、消去前の砂目の反射濃度) - (消去後の砂目の反射濃度)

※消去後の砂目の反射濃度の測定：画線に消去液を塗布し20秒放置後水洗した部分の反射濃度を測定する。

評価方法：0.1以下が良好(○)、0.1を越えた場合は不良(×)とする。

トリエタノール：炭素原子数6

メチルエタノールアミン：炭素原子数3

ジメチルエタノールアミン：炭素原子数4

ジエチルエタノールアミン：炭素原子数6

[0077] It turns out that there is also little remains remainder of elimination, erasability with the  
elimination liquid of the printing version after exposure and development is bad [ the PS plate of  
this invention using base materials 1-7 has erasability better than Table 1 with the elimination  
liquid of the printing version after exposure and development, and / the PS plate of the  
comparison using a base material 8 ] although excelled, and there is very much remains

remainder of elimination, and it is lacking in practicality.

[0078] [The examples 8-15 (for this inventions) and the examples 2-4 (for a comparison) of a comparison] concerning claims 2, 3, 5-8

<Preparation of base materials 9-19> It rinsed, after immersing the front face of an aluminum plate (jis1050, temper H16) with a thickness of 0.24mm in the sodium-hydroxide water solution for 20 seconds 10 50-degree C% of the weight and performing cleaning processing, and the sulfuric acid neutralized 10% and it rinsed further. Subsequently, using the sinusoidal wave alternative current, electrolysis time amount was adjusted, electrochemical-surface-roughening processing was performed, and the base material was created so that the amount of etching might become the value of 35 mg/dm<sup>2</sup> in hydrochloric-acid electrolytic-solution and current density 60 A/dm<sup>2</sup> about this aluminum plate in the temperature of 30 degrees C, and 9mm of distance between electrodes 1%. In addition, the amount of etching in the above-mentioned electrochemical-surface-roughening processing was immersed for 30 seconds after electrochemical-surface-roughening processing and into the 30-% of the weight sulfuric-acid water solution kept at 60 degrees C, and was made into the difference of the weight of Ushiro who removed the smut component which makes a subject the aluminum hydroxide generated by electrochemical-surface-roughening processing, and the weight before electrochemical surface roughening.

[0079] After the above-mentioned electrochemical-surface-roughening processing, it etched so that it might be immersed in a sodium-hydroxide water solution 1 50-degree C% and the amount of dissolutions might become 2.0 g/m<sup>2</sup>, and subsequently to a sulfuric-acid water solution, it was immersed 10 25-degree C%, neutralization processing was performed, and anodizing was further performed for 60 seconds in 20% sulfuric-acid water solution on condition that the temperature of 25 degrees C, and current density 2 A/dm<sup>2</sup>. After that, using the specific silicate of 3.7, it was immersed in the water solution with concentration 0, an amount [ of duplexs ], and a temperature of 30 degrees C for 30 seconds, and the mole ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O rinsed and dried, performed after treatment with alkali processing liquid on the conditions of Table 2, and obtained base materials 9-16 (for this inventions), and base materials 17-19 (for a comparison).

[0080] <Preparation of a PS plate> The wire bar was used for the above-mentioned base materials 9-19, the coating liquid of the photosensitive constituent of the following presentation was applied to them, it dried at 80 degrees C, and 11 kinds of PS plates were obtained. At this time, the spreading weight after desiccation of a photosensitive constituent was 1.8 g/m<sup>2</sup>.

[0081]

(Photosensitive constituent)

The esterification reactant of 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl chloride and 2, 3, and 4-trihydroxy benzophenone 0.5g 2.0g (weight average molecular weight: 2300) of phenol formaldehyde resin 2-(p-butoxy phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-S-triazine 0.02g Naphthoquinone -1 and 2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.03g Crystal violet 0.01g Oil blue #603 (the ORIENT chemical-industry incorporated company make) 0.015g Ethylene dichloride 18g 2-methoxy ethyl acetate To 11 kinds of PS plates obtained as mentioned above 12g, in a true hardening on frame After performing exposure for 50 seconds using a 3kW metal halide lamp through the positive film which was able to be burned in the image from the distance of 1m, the mole ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O developed negatives in 5.26% water solution (pH=12.7) of the specific silicate of 1.74.

[0082] Subsequently, it fully rinsed and dried. Then, some images were eliminated using the elimination liquid of the following presentation, it printed in Hy Dell GTO, the coloring matter remainder, the remains remainder of elimination, and print durability after elimination were evaluated, and the result was shown in Table 2.

[0083]

(Elimination liquid)

Gamma-butyrolactone The 71.0 weight sections Pure water The 10.0 weight sections Acid Rhodamine B The 0.02 weight section Polyoxyethylene polyoxypropylene ether The 8.0 weight sections Hydroxypropyl methylcellulose The 2.0 weight sections Powder silicon dioxide The 9.0 weight sections [0084]



[Table 2]

実施例 No.	支持体 No.	第2後処理条件 (注酸塩処理に次いで行う処理)			第2後処理後のカチオン量 (at%)			特性			備考
		後処理液組成 (重量%)	処理条件	乾燥 条件	7%カリ 金属	二価 以上 の金属	N	消去 性	消去後 残り (反射濃 度差)	耐刷力 (枚数)	
実施例 8	9	トリメチルアミン 水	0.5 99.5 35℃で 20秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	—	良好	0.03 (○)	5万以上 (○)	
実施例 9	10	トリメチルアミン 水	1.0 99.0 30℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	—	良好	0.02 (○)	5万以上 (○)	
実施例 10	11	ジメチルアミン 水	0.5 99.5 25℃で 10秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	—	良好	0.03 (○)	5万以上 (○)	
実施例 11	12	塩化ナトリウム 水	0.1 99.9 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Ca	良好	0.04 (○)	5万以上 (○)	
実施例 12	13	塩化ナトリウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Ca	良好	0.04 (○)	5万以上 (○)	
実施例 13	14	塩化マグネシウム 水	1.5 99.0 40℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Mg	良好	0.04 (○)	5万以上 (○)	
実施例 14	15	塩化アルミニウム 水(NaOHでpH6.5 に調整)	0.1 99.9 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Alは酸化 Alと区別できず	良好	0.07 (○)	5万以上 (○)	
実施例 15	16	塩化アルミニウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Alは酸化 Alと区別できず	良好	0.07 (○)	5万以上 (○)	
比較例 2	17	水洗のみ	—	110℃ 3分	Na 1.5	—	—	不良	0.18 (×)	2万 (×)	
比較例 3	18	塩化ナトリウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	—	不良	0.19 (×)	2万 (×)	
比較例 4	19	塩化ナトリウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	—	不良	0.19 (×)	2万 (×)	

(注)  
消去性：表1と同様。  
消去後残り：表1と同様。  
耐刷力(枚数)：刷り込んでいった際に、印刷版の画像部にインキが着肉しなくなる印刷枚数、  
即ち印刷物の画像がくすね始める印刷枚数で判断する。  
評価方法：5万以上が良好(○)、3万枚以上5万枚未満がやや不良(△)、3万未満が不良(×)とする。

[0085] It turns out that the PS plate of this invention using base materials 9-16 has erasability better than Table 2 with the elimination liquid of the printing version after exposure and development, and there is also little remains remainder of elimination, the remains remainder of elimination after the elimination processing with the elimination liquid of the printing version after exposure and development is size, and the PS plate of the comparison using base materials 17-19 has small print durability although print durability is also excellent, and it is lacking in



practicality.

[0086] [The examples 16-21 (for this inventions) and the example 5 (for a comparison) of a comparison] concerning claims 4-8

<Preparation of base materials 20-26> It rinsed, after immersing the front face of an aluminum plate (jis1050, temper H16) with a thickness of 0.24mm in the sodium-hydroxide water solution for 20 seconds 10 50-degree C% of the weight and performing cleaning processing, and the sulfuric acid neutralized 10% and it rinsed further. Subsequently, using the sinusoidal wave alternative current, electrolysis time amount was adjusted, the surface roughening process was performed, and the base material was produced so that the amount of etching might become the value of 35 mg/dm<sup>2</sup> in hydrochloric-acid electrolytic-solution and current density 60 A/dm<sup>2</sup> about this aluminum plate in the temperature of 30 degrees C, and 9mm of distance between electrodes 1%. In addition, the amount of etching in the above-mentioned electrochemical surface roughening was immersed for 30 seconds after electrochemical-surface-roughening processing and into the 30-% of the weight sulfuric-acid water solution kept at 60 degrees C, and was made into the difference of the weight of Ushiro who removed the smut component which makes a subject the aluminum hydroxide generated by electrochemical-surface-roughening processing, and the weight before electrochemical-surface-roughening processing.

[0087] After the above-mentioned electrochemical-surface-roughening processing, it etches so that it may be immersed in a sodium-hydroxide water solution 1 50-degree C% and the amount of dissolutions may become 2.0 g/m<sup>2</sup>. It is immersed in a sulfuric-acid water solution 10 25-degree C%, and neutralization processing is performed. Further subsequently, in 20% sulfuric-acid water solution Anodizing is performed for 60 seconds on condition that the temperature of 25 degrees C, and current density 2 A/dm<sup>2</sup>. After that, using the specific silicate of 3.7, it was immersed in the water solution with a weight [ concentration 0.2 ] and a temperature of 30 degrees C for 30 seconds, and the mole ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O rinsed and dried, performed after treatment with alkali processing liquid on the conditions of Table 3, and obtained base materials 20-25 (for this inventions), and a base material 26 (for a comparison).

[0088] <Preparation of a PS plate> The wire bar was used for the above-mentioned base materials 20-26, the coating liquid of the photosensitive constituent of the following presentation was applied to them, it dried at 80 degrees C, and the PS plate was obtained. At this time, the spreading weight after desiccation of a photosensitive constituent was 1.8 g/m<sup>2</sup>.

[0089]

(Photosensitive constituent)

The esterification reactant of 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl chloride and 2, 3, and 4-trihydroxy benzophenone 0.5g 2.0g (weight average molecular weight: 2300) of phenol formaldehyde resin 2-(p-butoxy phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-S-triazine 0.02g Naphthoquinone -1 and 2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.03g Crystal violet 0.01g Oil blue #603 (the ORIENT chemical-industry incorporated company make) 0.015g Ethylene dichloride 18g 2-methoxy ethyl acetate After performing exposure to the PS plate obtained as mentioned above 12g for 50 seconds in a true hardening on frame using a 3kW metal halide lamp through the positive film which was able to be burned in the image from the distance of 1m, The mole ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O developed negatives in 5.26% water solution (pH=12.7) of the specific silicate of 1.74.

[0090] Subsequently, after rinsing and desiccation, the elimination liquid of the following presentation was used, some images were eliminated, Hy Dell GTODE printing was carried out and carried out, the coloring matter remainder after elimination, the remains remainder of elimination, and print durability (printing number of sheets) were evaluated, and the result was fully shown in Table 3.

[0091]

(Elimination liquid)

Gamma-butyrolactone The 71.0 weight sections Pure water The 10.0 weight sections Acid Rhodamine B The 0.02 weight section Polyoxyethylene polyoxypropylene ether The 8.0 weight sections Hydroxypropyl methylcellulose The 2.0 weight sections Powder silicon dioxide The 9.0 weight sections [0092]

[Table 3]

実施態様	支持体 No.	後処理条件				特 性			備 考
		後処理液組成(重量%)		処理条件	乾燥条件	色素残り	耐刷力 (枚数)	消去跡残り	
実施例 16	20	珪酸 Na(SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O=3.5) トリエタノールアミン 水	0.5 0.5 99.0	30℃で 30 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.05 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	本発明
実施例 17	21	珪酸 Na(SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O=3.5) メチルエタノールアミン 水	0.3 1.0 98.7	30℃で 20 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.02 (○)	
実施例 18	22	珪酸 K(SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O=2.5) ジメチルエタノールアミン 水	0.7 0.5 98.8	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	
実施例 19	23	珪酸 K(SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O=2.5) 塩化カルシウム 水	0.7 0.1 99.2	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	
実施例 20	24	珪酸 K(SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O=2.5) 塩化カルシウム 水	0.75 0.05 99.2	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	
実施例 21	25	珪酸 K(SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O=2.5) 硫酸マグネシウム 水	0.7 0.1 99.2	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.07 (○)	5 万以上 (○)	0.04 (○)	
比較例 5	26	珪酸 Na(SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O=3.5) 水	0.5 99.5	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.18 (×)	2 万 (×)	0.28 (×)	比 較

(注) 色素残り：表 1、表 2 と同様。  
 耐刷力(枚数)：表 2 と同様。  
 消去跡残り：現像後、消去前の砂目の反射濃度を測定する。  
 評価方法：0.1 以下が良好(○)、0.1 を超えるものは不良(×)とする。

[0093] It turns out that the PS plate of this invention using base materials 20-25 has less coloring matter remainder of the printing version after exposure and development than Table 3, erasability with elimination liquid is good, and erasability with the elimination liquid of the printing version after exposure and development is bad [ the PS plate of the comparison using a base material 26 ] although there is also little remains remainder of elimination and it is excellent also in print durability, and there is much remains remainder of elimination, and print durability is also bad lacking in practicality.

[0094]

[Effect of the Invention] As the example proved, according to the manufacture approach of the PS plate of this invention, and its base material for PS plates The erasability at the time of eliminating the unnecessary streak section from a PS plate with elimination liquid at the process which produces the lithography version is excellent in one. It has the outstanding effectiveness of not producing the remains remainder of elimination. And to two Do not produce the coloring matter remainder in the non-streak section after the development of a PS plate, and proof comparison is easy. It has the outstanding effectiveness that the adhesive property of the aluminum base material and sensitization layer which were obtained by carrying out a surface roughening process is excellent, and the printing-proof force of the lithography version is excellent. Moreover, to three more The erasability at the time of eliminating the unnecessary streak section from a PS plate with elimination liquid at the process which produces the lithography version is excellent. And the remains remainder of elimination is not produced and the coloring matter remainder is not produced in the non-streak section after development, and proof comparison is easy and it has the effectiveness which was [ have / an adhesive property with a sensitization layer, and the printing-proof force in which it excelled if lengthened ] excellent.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-263082

(43)公開日 平成11年(1999) 9 月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	F I		
B 4 1 N	3/03	5 0 1	B 4 1 N	3/03	5 0 1
	1/08			1/08	
G 0 3 F	7/00	5 0 3	G 0 3 F	7/00	5 0 3
	7/09	5 0 1		7/09	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 15 頁)					
(21)出願番号	特願平10-68418				
(22)出願日	平成10年(1998) 3 月18日				
(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号				
(72)発明者	森 孝博 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内				

(54)【発明の名称】 感光性平版印刷版の製造方法及び感光性平版印刷版用支持体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 感光性平版印刷版から平版印刷版を作製する工程で不要な画線部を消去液で消去する際の消去性が優れていて、かつ消去跡残りを生ずることがなく、また現像後の非画線部に色素残りを生ずることがなく、換版が容易であり、かつ感光層との接着性、ひいては優れた耐印刷力を有する感光性平版印刷版用支持体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 粗面化処理及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該アルミニウム支持体をカチオンを含有する処理液で処理した後に感光性組成物の層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗面化処理及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該アルミニウム支持体をカチオンを含有する処理液で処理した後に感光性組成物の層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項2】 粗面化処理、陽極酸化処理及びその後アルカリ金属珪酸塩処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該アルミニウム支持体をカチオンを含有する処理液で処理した後に感光性組成物の層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項3】 前記アルカリ金属珪酸塩処理後にカチオンを含有する処理液で処理した後ににおけるアルミニウム支持体表面から検出されるアルカリ金属の量を処理前よりも減少させ、かつ支持体表面から検出される処理液に含有されるカチオンに相当する元素の量を増加させることを特徴とする請求項2に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項4】 粗面化処理、陽極酸化処理及び、その後アルカリ珪酸塩処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該アルカリ珪酸塩処理に用いる処理液がアルカリ金属イオン以外のカチオンを含有し、該処理液中の全カチオンに対するアルカリ金属イオン以外のカチオンの量が0.01～1.0の範囲であることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項5】 前記カチオンが、炭素原子数2～20の有機の塩基性物質であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項6】 前記カチオンが、二価以上の金属イオンであることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項7】 前記二価以上の金属イオンが、アルカリ土類金属イオンであることを特徴とする請求項6に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項8】 粗面化処理、陽極酸化処理及び、その後少なくともアルカリ珪酸塩処理された感光性平版印刷版用支持体において、該支持体表面から検出される窒素原子及びアルカリ土類金属の合計量が、アルカリ金属の量よりも多いことを特徴とする感光性平版印刷版用支持体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性平版印刷版の製造方法及び感光性平版印刷版用支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】①通常感光性平版印刷版（以後PS版ともいう）から印刷版を作製する際は、該PS版にフィル

ム原稿を通して画像露光した後、アルカリ性の現像液で現像して非画像部を除去した後、洗浄、乾燥処理を行い、かつフィルムエッジや埃の陰になり、現像されず残ってしまった感光層を消去液で除去する作業が行われる。該消去液は通常酸性物質と溶剤、増粘剤等からなるが、近年の環境、安全意識の高まりから、使用可能な溶剤が制限されてきており、従来の印刷版では消去が不十分になる等の不都合が生じてきている。

【0003】そこで、例えば特開昭60-149491号公報及び特開昭60-149491号公報には粗面化及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物層を設ける前にアミノ基と酸性基を持つ物質で処理する処理方法が提案されているが、この処理方法でも上記消去液による良好な消去が達成されず、消去跡残りが多く、消去前後での砂目色の変化が大であり、その結果、検版及び水上がりの確認が困難である等の問題を生ずる。

【0004】②また、上記PS版から印刷版を作成する際、該PS版にフィルム原稿を通して画像露光した後、アルカリ性の現像液で現像して非画像部を除去する処理がなされるが、その際支持体がアルミニウムであるため、アルカリ性の現像液に触れるとアルミニウムが溶解し、その溶解分が現像液中の成分と反応してスラッジを生成し、現像液の液寿命を短くしているという問題がある。

【0005】そこで、例えば特開平2-107490号公報には、粗面化及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体を25℃のpHが11.5～13.0のアルカリ金属珪酸塩で処理する技術が、特開平2-185493号公報には、粗面化及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体をpH11.5～13.0、比重1.02～1.17、電導度35～180ms/cmのアルカリ金属珪酸塩で処理する技術が、また特開平5-278362号公報等には粗面化及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体を25℃のpHが11.5～13.0のアルカリ金属珪酸塩で処理した後、pH1～6の酸性水溶液で処理してこの上に感光層を設け、必要により該感光層を設ける前に親水性下塗り層を設けてPS版を製造する技術が提案されており、それらの技術により印刷版に汚れが生じにくく、高耐刷性であり、かつアルミニウム支持体の現像液中への溶解が抑制されることが記載されている。

【0006】しかしながら、上記技術により現像時のアルミニウム支持体の溶解はある程度抑制されるが、現像後の非画像線部が青く染まり、検版しにくくなるという問題を生ずる。また、珪酸塩処理により感光層を設ける前のアルミニウム支持体表面が親水化されるため、疎水性である感光層との接着が弱まり、耐刷力が不十分になるという問題もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に基づいて提案されたものであり、第1の目的は、PS版から印刷版を作製する工程で不要な画線部を消去液で消去する際、消去性に優れていて、かつ消去跡残りを生ずることがないPS版の製造方法を提供することにある。

【0008】さらに第2の目的は、PS版の現像後の非画線部に色素残りを生ずることがなく、検版が容易であり、また粗面化処理して得られたアルミニウム支持体と感光層との接着性がよくて平版印刷版の耐印刷力が優れているPS版の製造方法を提供することにある。

【0009】さらに第3の目的は、PS版から平版印刷版を作製する工程で不要な画線部を消去液で消去する際の消去性が優れていて、かつ消去跡残りを生ずることがなく、また現像後の非画線部に色素残りを生ずることがなく、検版が容易であり、かつ感光層との接着性、引いては優れた耐印刷力を有するPS版用支持体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記第1、第2及び第3の目的は下記構成により達成される。

【0011】1. 粗面化処理及び陽極酸化処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該アルミニウム支持体をカチオンを含有する処理液で処理した後に感光性組成物の層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【0012】2. 粗面化処理、陽極酸化処理及びその後アルカリ金属珪酸塩処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該アルミニウム支持体をカチオンを含有する処理液で処理した後に感光性組成物の層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【0013】3. 前記アルカリ金属珪酸塩処理後にカチオンを含有する処理液で処理した後ににおけるアルミニウム支持体表面から検出されるアルカリ金属の量を処理前よりも減少させ、かつ支持体表面から検出される処理液に含有されるカチオンに相当する元素の量を増加させることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【0014】4. 粗面化処理、陽極酸化処理及び、その後アルカリ珪酸塩処理されたアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてなる感光性平版印刷版の製造方法において、該アルカリ珪酸塩処理に用いる処理液がアルカリ金属イオン以外のカチオンを含有し、該処理液中の全カチオンに対するアルカリ金属イオン以外のカチオンの量比が0.01～1.0の範囲であることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【0015】5. 前記カチオンが、炭素原子数2～20の有機の塩基性物質であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0016】6. 前記カチオンが、二価以上の金属イオ

ンであることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0017】7. 前記二価以上の金属イオンが、アルカリ土類金属イオンであることを特徴とする請求項6に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0018】8. 粗面化処理、陽極酸化処理及び、その後少なくともアルカリ珪酸塩処理された感光性平版印刷版用支持体において、該支持体表面から検出される窒素原子及びアルカリ土類金属の合計量が、アルカリ金属の量よりも多いことを特徴とする平版印刷版用支持体。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明のPS版の製造方法及び該製造方法により得られたPS版用支持体は、該PS版を製造するためのアルミニウム支持体の処理方法及び該処理方法により得られたPS版用支持体に特徴がある。即ち、請求項1、5～7ではアルミニウム支持体を粗面化処理及び陽極酸化処理を行った後カチオンを含有する処理液で処理し、請求項2、3、5～7ではアルミニウム支持体を粗面化処理、陽極酸化処理及びアルカリ金属珪酸塩処理液による処理を行った後カチオンを含有する処理液で処理し、請求項4～7ではアルミニウム支持体を粗面化処理、陽極酸化処理及びカチオンを含有するアルカリ金属珪酸塩処理液による処理を行った後、感光層を設けてPS版を得るようにしている。また請求項8では、上記請求項2～7の製造方法で得られたPS版を規定している。

【0021】〔請求項1、5～7に記載のPS版の製造方法〕上記請求項1、5～7に記載の本発明のPS版の製造方法では、後述する本発明のPS版の製造工程における粗面化処理及び陽極酸化処理の後で、感光層を設ける前に下記カチオンを含有する処理液でアルミニウム支持体を処理することを特徴としており、上記請求項5では、前記カチオンとして好ましくは炭素原子数2～20の有機の塩基性物質が用いられ、上記請求項6では、前記カチオンとして好ましくは二価以上の金属イオンが用いられ、また請求項7では前記二価以上の金属イオンとして好ましくはアルカリ土類金属イオンが用いられる。

【0022】〈カチオンとしての炭素原子数2～20の有機の塩基性物質〉上記炭素原子数2～20の有機の塩基性物質の具体的化合物としては、例えばトリアルキルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-プロピルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ペンチルアンモニウム、水酸化コリン、ブチルジメチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルエタノールアミン、アミノジエチルエタノールアミン、ジメチルエ

タノールアミン、メチルジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ピロリジン、ピコリン、ピリジン、ピベリジン、メチルピベリジン、ジメチルピベラジン、エチレンジアミン、エチレンウレア、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、キヌクリジン等を挙げることができる。

【0023】ここで、本発明の上記塩基性物質の炭素原子数が2未満の場合はPS版から平版印刷版を作製する工程で不要な画線部を消去液で消去する際、消去性が悪く、かつ消去跡残りを生じ易く、炭素原子数が20を越える場合も消去跡残りを生じ易くなる。

【0024】さらに、上記請求項1、5～7に記載の本発明のPS版の製造方法では、例えばメタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、あるいは何れかの混合液に、上記有機の塩基性物質を好ましくは0.1～5重量%となるよう溶解してなる処理液が用いられ、該処理液を用いて陽極酸化後のアルミニウム支持体に浸漬、シャワー供給、塗布などの方式で処理加工される。また、上記処理液による処理時にはアルミニウム支持体表面及び／又は処理液を、好ましくは10～80℃に冷却／加熱してもよく、処理時間は0.1秒～3分間程度とするのが好ましい。また、必要があれば、上記処理液による処理後、水もしくはアルコール等で洗浄し、次いで乾燥を行うのが好ましい。

【0025】また本発明では、上記カチオンとして二価以上の金属イオンであってもよく、該二価以上の金属イオンとしては、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Tl^{3+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等の多価金属イオンが挙げられ、より好ましくは $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 等のアルカリ土類金属イオンが好ましく、一価の金属イオン、即ちアルカリ金属イオンでは消去液による消去性が不良となる。

【0026】また上記カチオンとして二価以上の金属イオンを用いた処理には、処理液として、該二価以上の金属イオンを0.1～5重量%含有する水溶液が好ましく、その他の処理条件は上記有機の塩基性物質の場合と同様である。

【0027】また、処理液にその他の酸又は塩基を添加してpHを調整してもよい。

【0028】以下、上記カチオンを含有する処理液で処理する工程を含む請求項1、5～7に記載の本発明のPS版の製造工程について以下に説明する。

【0029】〈PS版の製造工程〉本発明のPS版の製造方法に用いられるアルミニウム支持体材料としては、アルミニウム板又はアルミニウム合金板が用いられ、該アルミニウム合金板の合金としては平版印刷版の版材として使用できるものであればよく、例えば珪素、銅、マンガ、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムとの合金が

用いられる。

【0030】上記アルミニウム板及びアルミニウム合金板（以下、これらをアルミニウム板ともいう）は、粗面化に先立ってアルミニウム板表面の油脂、錆、ごみなどを除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。該脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等による溶剤脱脂、ケロシン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等を用いることができる。また、上記の脱脂処理のみでは除去されない汚れや自然酸化皮膜を除去するために、苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いることもできる。上記脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはこれらの混酸に浸漬してデスマット処理を施すことが好ましい。

【0031】上記のように必要により脱脂処理及びデスマット処理されたアルミニウム板は粗面化処理される。該粗面化処理の方法としては電気化学的粗面化が重要であるが、機械的粗面化を併用してもよい。上記電気化学的粗面化において、印加される電圧は、1～50Vが好ましく、2～30Vが更に好ましい。また、陽極時電流量（ $Q_a$ ）が陰極時電流量（ $Q_c$ ）よりも大となるような交番波形電流を加えて、陽極時電流密度が10～150A/dm<sup>2</sup>、好ましくは20～100A/dm<sup>2</sup>の条件で電解粗面化するのが好ましい。

【0032】上記交番波形電流としては、正負の極性を交互に交換させて得られる波形であって、 $Q_c$ より $Q_a$ が大きくなるようなものであればいかなる形の波形でも使用することができる。 $Q_a$ 及び $Q_c$ は100～1000クーロン/dm<sup>2</sup>が好ましい。酸性電解液は、温度は10～50℃が好ましく、15～45℃が更に好ましい。酸性電解液に用いる酸は塩酸又は硝酸、特に硝酸が好ましく、その濃度は0.01～5重量%が好ましい。

【0033】酸性電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔞酸等を加えることができる。

【0034】電気化学的粗面化については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896563号明細書、特開昭53-67507号公報に記載されており、本発明においては、これらの方法を適用することができる。また、塩酸又は硝酸等を含む酸性電解液中で直流によって表面を電解処理する方法を用いることもできる。

【0035】上記電気化学的粗面化と併用される機械的粗面化法としては、例えばボール研磨、ブラシ研磨、ブラスト研磨、バフ研磨、ホーニング研磨等の方法を用いることができる。この中でも、ブラシ研磨及び／又はホーニング研磨が好ましい。さらに、あらかじめ粗面化されたシートを支持体表面に張り合わせ、圧力をかけて粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともで

7  
き、通常上記機械的粗面化の後電気化学的粗面化が行われる。

【0036】上記のように複数の粗面化を組み合わせる場合は、各粗面化処理の間に酸又はアルカリの水溶液に浸漬する化学的エッチング処理を行うことが好ましい。上記酸としては、例えば硫酸、過硫酸、フッ酸、リン酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。化学的エッチング処理は、これらの酸又はアルカリの0.05~40重量%水溶液を用い、40~100℃の液温において5~300秒処理することによって行うのが好ましい。

【0037】アルカリの水溶液に浸漬する化学的エッチング処理を行った場合、アルミニウム板の表面にスマットが生成するので、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはこれらの混酸にアルミニウム板を浸漬してデスマット処理を施すことが好ましい。

【0038】粗面化処理されたアルミニウム板は、次いで陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理に用いられる電解液としては、多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用でき、一般には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等或いはこれらの2種類以上を組み合わせた混酸が用いられるが、本発明において、電解液は硫酸を主体とするものが好ましい。陽極酸化の処理条件は使用する電解液により種々変化するので一概に特定し得ないが、一般的には、電解液の濃度が1~80重量%、温度5~70℃、電流密度1~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の条件が適当である。好ましいのは硫酸法で、通常直流電流で処理が行われるが、交流を用いることもできる。硫酸の濃度は10~50重量%、温度20~50℃、電流密度1~20A/dm<sup>2</sup>で20~250秒間電解処理されるのが好ましい。電解液中にはアルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。

【0039】陽極酸化処理されたアルミニウム板は必要により珪酸塩処理液を用いて封孔処理されてもよい。必要により封孔処理されたアルミニウム板は本発明の特徴である前記塩基性物質を含有する処理液で処理されて本発明のアルミニウム支持体が得られる。

【0040】なお、得られた本発明のアルミニウム支持体上には、さらには親水性層を設けてもよい。該親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号明細書に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号明細書に記載の親水性セルロース、特公平6-94234号、特公平6-2436号の各公報に記載のアミノ酸及びその塩、特公平5-32238号公報に記載のヒドロキシル基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号公報に記載の燐酸塩、特開昭59-101651号公報に記載のスルホ基を有するモノマ

ー単位を含む高分子化合物等を用いることができる。

【0041】更に、感光性平版印刷版としたときの、重ね合わせ時の感光層への擦れ傷を防止するために、また、現像時、現像液中へのアルミニウム成分の溶出を防止するために、特開昭50-151136号、特開昭57-63293号、特開昭60-73538号、特開昭61-67863号、特開平6-35174号等の各公報に記載されているような支持体裏面への保護層を設ける処理を行うことができる。

【0042】上記のようにして得られたアルミニウム支持体上に感光層を設けて本発明のPS版が得られる。

【0043】〔請求項2、3、5~7に記載のPS版の製造方法〕本発明の請求項2、3、5~7に記載のPS版の製造方法は、アルミニウム支持体表面を粗面化処理、陽極酸化処理及びアルカリ金属珪酸塩処理液による処理を行なった後にカチオンを含む処理液で処理する点に特徴がある。即ち、上記陽極酸化処理の後で、上記カチオン処理の前にアルカリ金属珪酸塩処理液による処理が行われること以外は前記請求項1、5~7に記載のPS版の製造方法の場合と同様であり、同じく該カチオンとして炭素原子数2~20の有機の塩基性物質又は二価以上の金属イオンが好ましく用いられる。

【0044】上記アルカリ金属珪酸塩処理液としては、SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O (Mはアルカリ金属を表す)のモル比が3.0~4.0、アルカリ金属ケイ酸塩の濃度が0.05~0.5重量%であるアルカリ金属珪酸塩水溶液が用いられる。該アルカリ金属珪酸塩水溶液による親水化処理の浸漬条件は、例えば、25℃でのpHが9~12であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に、20~60℃で1~90秒間浸漬するのが好ましい。アルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどが使用される。また、pHを調整するために水酸化物を微量添加しても良い。

【0045】また、前記請求項3で規定される本発明のより好ましい実施の態様としては、上記アルミニウム支持体表面を粗面化処理、陽極酸化処理、アルカリ金属珪酸塩処理液による処理及びカチオンを含む処理液で処理してアルミニウム支持体を製造する際、該カチオンを含む処理液で処理した後のアルミニウム支持体表面から検出されるアルカリ金属の量を該カチオンで処理する前よりも減少させ、さらに該カチオンを含む処理液で処理した後のアルミニウム支持体表面から検出される処理液に含有されるカチオンに相当する元素の量を該カチオンで処理する前よりも増加させるように加工して得たアルミニウム支持体上に感光性組成物の層を設けてPS版を製造する。それによって、より一層優れた消去液による消去性及び耐刷性を有するPS版が得られる。

【0046】ここで、上記カチオンを含む処理液で処理した後のアルミニウム支持体表面から検出されるアルカリ金属の量を該カチオンで処理する前よりも増加させた



場合は、上記消去液による消去性及び耐刷性の向上がみられない。さらに上記カチオンを含む処理液で処理した後のアルミニウム支持体表面から検出される処理液に含有されるカチオンに相当する元素の量が該カチオンで処理する前よりも増加しない場合は、やはり、上記消去液による消去性及び耐刷性の向上がみられない。

【0047】なお、上記請求項3におけるカチオンを含む処理液で処理した前後のアルミニウム支持体表面から検出されるアルカリ金属の量及び上記カチオンを含む処理液で処理した前後のアルミニウム支持体表面から検出される処理液に含有されるカチオンに相当する元素の量の測定は以下に示す条件でXPS測定を行った。

【0048】分解能：1.5～1.7eV（分解能は、清浄なAg3d5/2ピークの半値幅で規定する）。

【0049】定量法：得られたスペクトルを、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM Ver. 2.3以降（以下、VAMASソフトと称する）を用い、VAMASソフトのフォーマットに変換した後、各元素についてCount Scaleのキャリブレーションを行い、5ポイントのスミージング処理を行う。各元素のピーク位置を中心として、ピークエリア強度（cps×eV）を求める。以下の感度係数を使用し、各元素の原子数濃度（at. %）を求める。

【0050】Al2p: 0.570, Ca2p: 5.130, K2s: 1.950, Mg2s: 0.525, N1s: 7.990, Si2p: 0.865, N1s: 1.770

【請求項4～7に記載のPS版の製造方法】前記請求項4～7に記載のPS版の製造方法は、陽極酸化処理の後で、珪酸塩処理を行う際に、該珪酸塩処理に用いる処理液がアルカリ金属イオン以外のカチオンを含有し、アルカリ金属イオン（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Fr<sup>+</sup>）を含む全カチオンに対してアルカリ金属イオン以外のカチオンの量が0.01～1.0の範囲であることを特徴としている。上記処理液中のアルカリ金属イオンを含む全カチオンに対するアルカリ金属イオン以外のカチオンの量が0.01未満では現像後のPS版の色素残りに対する改善効果が不十分となり、1.0を越える場合は表面の親水性が低下し、印刷時汚れを生じ易くなる。又上記処理液中のアルカリ金属イオンを含む全カチオンに対するアルカリ金属イオン以外のカチオンの量が1.0を越える場合は、やはり表面の親水性が低下し、印刷時汚れを生じ易くなる。

【0051】上記アルカリ金属イオン以外のカチオンとしては前記請求項1、5～7に記載のPS版の製造方法の場合と同様の、好ましくは炭素原子数2～20の有機の塩基性物質であるかまたは二価以上の金属イオンを用いることができる。

【0052】〔請求項8に記載のPS版用支持体〕本発

10 【0053】なお、上記支持体表面から検出される窒素原子、アルカリ土類金属及びアルカリ金属の量は前記請求項3に記載のPS版用支持体の製造方法の項の場合のカチオンに相当する元素の量及びアルカリ金属の量の検出法と同様の方法で測定される。

【0054】なお、上記支持体表面から検出される窒素原子とアルカリ土類金属との合計量がアルカリ金属の量より多い状態は前記請求項2～7に記載の製造方法により得ることができる。

20 【0055】前記請求項1～7の製造方法により得られたPS版用支持体（請求項8に記載の支持体を含む）上には後述する感光性組成物の層（以後感光層ともいう）が形成されて本発明のPS版が得られる。

【0056】〈感光層の形成〉本発明のPS版は、アルミニウム支持体上に下記感光性組成物を塗布加工して感光層を形成して得られる。上記感光性組成物としては、例えばo-キノンジアジド化合物を感光成分とするポジ型の感光性組成物、感光性ジアゾニウム塩や感光性アジド化合物を感光成分とするネガ型の感光性組成物、付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を主成分とする光重合性組成物、桂皮酸やジメチルマレイミド基を含む光架橋性化合物などを感光成分とするネガ型の感光性組成物が挙げられる。感光性組成物としては、特願平8-151036号明細書及び特願平7-231444号明細書に記載されたものが好ましい。

30 【0057】〈PS版の消去液による処理〉平版印刷版、例えば写真製版により製造されるような平版印刷版では、必然的に生ずる不必要な画像や削除訂正が必要な画像部を生ずることがあって、修正が必要になる。例えばオリジナルフィルムの汚れ、キズ、切口等によって印刷版面に生ずる露光過不足に基づいて不要の画像部が発生し、これを修正することが必要になる。

40 【0058】このような平版印刷版の不要な画像部を除去する消去液が例えば特開昭54-89806号や特公平5-2231号等の各公報に開示されているが、本発明に好ましく用いられる消去液の溶剤としては、例えばラクトン類、エーテル類、ケトン類、アルコール類等が好ましく用いられる。上記ラクトン類としては、ブチロラクトン、バレロラクトン及びヘキサノラクトン等があり、エーテル類としてはグリコールエーテル類がある。例えば2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール

ル、2-イソプロポキシエタノール、2-ブチルグリコール等のグリコールモノアルキルエーテル類、例えば2-フェニルエタノール等のグリコールモノアリールエーテル類、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、例えばトリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のトリエチレングリコールモノアルキルエーテル類、例えばエチレングリコールジメチルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類などが含まれる。ケトン類には、例えばメチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ブチロン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、バレロン、メシチルオキシド、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン等が含まれる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらの他にN、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等も挙げられる。

【0059】上記溶剤は、本発明の消去液総重量に対して20～90重量%、より好ましくは30～85重量%の範囲で含有させるのが適当である。

【0060】本発明に用いられる消去液には、必要に応じて界面活性剤を含有させることができる。界面活性剤は本発明に用いられる消去液に含まれる各成分が平版印刷版の画像部へより良好に浸透するのを促進し、更に消去液中に含まれる各成分が良好に混合して安定な溶液を形成し得るようにするために有効である。かかる界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスツール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸部分エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂

肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N、N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド等の非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビチエン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホホはく酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホホはく酸モノアミド二ナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脚油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルりん酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等のアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等のカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類等の両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げられた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等のポリオキシアルキレンに読み替えることもできる。

【0061】これらのうち、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤が好ましく、修正液中に含まれる各成分が良好に混合することからHLBが9以上の界面活性剤がより好ましい。更に、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類は、消去液の画像部消失効果を良好にするため好ましい。

【0062】最も好ましいものはオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマーである。これらの界面活

性剤は単独でも2種以上混合してもよく、本発明に係る消去液の総重量に対して好ましくは1~40重量%、より好ましくは3~25重量%の範囲で含有させる。

【0063】本発明に用いられる消去液は、前記成分の他に着色剤、酸性物質、水、粘度調節剤等を含有することができる。

【0064】着色剤は視覚的にコントラストを望む場合に含有させることができ、具体的には、例えばクリスタルバイオレット、サフラニン、ブリリアントブルー、マラカイトグリーン、アシドローダミンB等の染料を始め10として無機顔料、有機顔料等がある。これらの着色剤は本発明に用いられる消去液の総重量に対して0.0001~0.05重量%、好ましくは0.001~0.01重量%の範囲で用いられる。

【0065】酸性物質としては、例えばフッ酸、塩酸、硫酸、過硫酸、硝酸、過マンガン酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、珪フッ化水素酸等の無機酸、酢酸、くえん酸、りんご酸、乳酸、蔞酸、トリクロル酢酸、タンニン酸、フイチン酸、p-トルエンスルホン酸、ホスホン酸等の有機酸及びそれらの塩等が挙げられる。これらの酸性物質のうち、フッ酸、リン酸、ホウフッ化水素酸又はそれらの塩が修正効果向上のため好ましい。これら酸性物質は単独もしくは2種以上組み合わせ使用することができ、消去液の総重量に対して好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは0.3~8.0重量%の範囲で含有させられる。

【0066】水については、構造中に水成分を含有する酸などの種々の化合物を添加することにより上記消去液に必然的に添加されるものの他、選択的に該消去液に添加してもよい。好ましい添加量は消去液総重量に対して301~30重量%、より好ましくは3~20重量%である。

【0067】粘度調節剤としては、例えば珪酸微粉末等の無機増粘剤、例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩等の改質セルロース、アラビアガム、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等の高分子化合物が挙げられる。中でも改質セルロース、ポリビニルピロリドン及び上記二種の無水マレイン酸共重合体が好ましく、最も好ましくは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の改質セルロース及びポリビニルピロリドンである。これら粘度調節剤は単独でも、2種以上混合して用いることができ、希望の粘度となるように添加量を変えることができるが、好ましくは本発明においては消去液に対して0.5~25重量%、更に好ましくは1~15重量%の\*

(感光性組成物)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドと2, 3, 4-トリ

\* 範囲で用いられる。

【0068】現像処理が終了した平版印刷版に不必要な画像部があるときは、その画像部に上記消去液を適用し画像部を消去する。本発明に用いられる消去液を平版印刷版に施す場合、現像後水洗して、この水洗水をスキージしてから消去を行うのが好ましい。消去の具体的方法としては消去液を毛筆に含ませ、これを画像部へ塗布し、約10秒~数分間設置させ、或いは塗布後軽く毛筆で擦った後、水洗により消去浮きを流し去る方法が一般的である。このようにして不要部の画像が消去された平版印刷版は通常のガム引等の処理工程を終えた後、印刷に供される。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

【0070】[請求項1、5~8に係わる実施例1~7(本発明用)及び比較例1(比較用)]

〈支持体1~8の調製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板(jisl050、調質H16)の表面を50℃10重量%水酸化ナトリウム水溶液に20秒間浸漬して脱脂処理を行った後水洗を行い、10%硫酸で中和し更に水洗した。次いでこのアルミニウム板を、温度30℃、極間距離9mmにおいて、1%塩酸電解液、電流密度60A/dm<sup>2</sup>においてエッチング量が35mg/dm<sup>2</sup>の値になるように、正弦波交流を用いて、電解時間を調整して電気化学的粗面化処理を行い、アルミニウム支持体を作製した。なお、上記電気化学的粗面化におけるエッチング量は、上記電気化学的粗面化処理後、60℃に保たれた30重量%硫酸水溶液中に30秒間浸漬して、電気化学的粗面化処理で生成した水酸化アルミを主体とするスマット成分の除去を行った後の重量と上記電気化学的粗面化処理前の重量との差とした。

【0071】上記電気化学的粗面化処理後、50℃の1%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングし、次いで25℃の10%硫酸水溶液に浸漬して中和処理を行い、さらに、20%硫酸水溶液中で、温度25℃、電流密度2A/dm<sup>2</sup>の条件で60秒間、陽極酸化処理を行い、表1の条件で塩基性物質処理液による後処理を行って支持体1~7(本発明用)及び水洗のみの処理を行って支持体8(比較用)を得た。

【0072】〈PS版の調製〉上記支持体1~8に下記組成の感光性組成物の塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で乾燥して8種類のPS版を得た。この時、感光性組成物の乾燥後の塗布重量は1.8g/m<sup>2</sup>であった。

【0073】

15	16
ヒドロキシベンゾフェノンとのエステル化反応物	0.5 g
フェノールホルムアルデヒド樹脂（重量平均分子量：2300）	2.0 g
2-（p-ブトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロルメチル）-S-トリアジン	0.02 g
ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド	0.03 g
クリスタルバイオレット	0.01 g
オイルブルー#603（オリエント化学工業株式会社製）	0.015 g
エチレンジクロリド	18 g
2-メトキシエチルアセテート	12 g

上記のようにして得られた8種類のPS版に真空焼杯中10\*【0074】次いで、十分に水洗、乾燥後、下記組成の  
 で、画像が焼き付けられたポジティブフィルムを通して消去液を用いて画像の一部を消去、水洗、現像インキ盛  
 1mの距離から3kWのメタルハライドランプを用いてり（インキ：FP-2富士写真フィルム社製）を行い、  
 50秒間露光を行った後、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が画像の消去状態と、消去液が付着した部分の砂目の反射  
 1.74の珪酸ナトリウムの5.26%水溶液（pH=濃度を測定し、その結果を表1に示した。  
 12.7）で現像した。\* 【0075】

（消去液）

γ-ブチロラクトン	71.0重量部
純水	10.0重量部
アシドローダミンB	0.02重量部
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル	8.0重量部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	2.0重量部
粉末二酸化珪素	9.0重量部

【0076】

【表1】

実施形態	支持体 No.	後処理条件				特 性		備 考
		後処理液組成(重量%)	処理条件	乾燥条件	消去性	消去跡残り (反射濃度差)		
実施例 1	1	トリエタノールアミン 水	0.5 99.5 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.03(○)	本発明	比 較
実施例 2	2	メチルエタノールアミン 水	1.0 99.0 40℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.02(○)		
実施例 3	3	ジメチルエタノールアミン メタノール 水	0.5 30.0 69.5 25℃で 10秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.03(○)		
実施例 4	4	ジエチルエタノールアミン メタノール 水	1.0 50.0 49.0 50℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.04(○)		
実施例 5	5	塩化カルシウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.03(○)		
実施例 6	6	塩化マグネシウム 水	1.5 99.0 40℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.04(○)		
実施例 7	7	塩化アルミニウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	良好	0.05(○)		
比較例 1	8	水洗のみ	—	110℃ 3分	不良	0.28(×)		

(注) 消去性：画像の一部に消去液を塗布し、20秒放置した後水洗し、200℃6分の加熱処理をした後、

現像インキ盛りを行い、インキの付着の状態で評価した。

消去跡残り：(現像後、消去前の砂目の反射濃度) - (消去後の砂目の反射濃度)

※消去後の砂目の反射濃度の測定：画線に消去液を塗布し20秒放置後水洗した部分の反射濃度を測定する。

評価方法：0.1以下が良好(○)、0.1を超えた場合は不良(×)とする。

トリエタノール：炭素原子数6

メチルエタノールアミン：炭素原子数3

ジメチルエタノールアミン：炭素原子数4

ジエチルエタノールアミン：炭素原子数6

【0077】表1より支持体1～7を用いた本発明のP  
S版は露光、現像後の印刷版の消去液による消去性が良  
好で、かつ消去跡残りも少なく、優れているが、支持体  
8を用いた比較のPS版は露光、現像後の印刷版の消去  
液による消去性が悪く、かつ消去跡残りが極めて多く、  
実用性に乏しいことが解る。

【0078】〔請求項2、3、5～8に係わる実施例8  
～15(本発明用)及び比較例2～4(比較用)〕

〈支持体9～19の調製〉厚さ0.24mmのアルミニ  
ウム板(jis1050、調質H16)の表面を50℃  
10重量%水酸化ナトリウム水溶液に20秒間浸漬して

40 脱脂処理を行った後水洗を行い、10%硫酸で中和し更  
に水洗した。次いでこのアルミニウム板を、温度30  
℃、極間距離9mmにおいて、1%塩酸電解液、電流密  
度60A/dm<sup>2</sup>においてエッチング量が35mg/d  
m<sup>2</sup>の値になるように、正弦波交流を用いて、電解時間  
を調整して電気化学的粗面化処理を行い支持体を作成し  
た。なお、上記電気化学的粗面化処理におけるエッチン  
グ量は電気化学的粗面化処理後、60℃に保たれた30  
重量%硫酸水溶液中に30秒間浸漬して、電気化学的粗  
面化処理で生成した水酸化アルミニウムを主体とするス  
マット成分の除去を行った後の重量と電気化学的粗面化

前の重量との差とした。

【0079】上記電気化学的粗面化処理後、50℃の1%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングし、次いで25℃の10%硫酸水溶液に浸漬して中和処理を行い、さらに、20%硫酸水溶液中で、温度25℃、電流密度2A/dm<sup>2</sup>の条件で60秒間、陽極酸化処理を行った。その後SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が3.7の珪酸ナトリウムを用いて、濃度0.2重量、温度30℃の水溶液に30秒浸漬\*

(感光性組成物)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリドと2, 3, 4-トリ	
ヒドロキシベンゾフェノンとのエステル化反応物	0.5g
フェノールホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子量: 2300)	2.0g
2-(p-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-オ	
リアジン	0.02g
ナフトキノ-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド	0.03g
クリスタルバイオレット	0.01g
オイルブルー#603(オリエント化学工業株式会社製)	0.015g
エチレンジクロリド	18g
2-メトキシエチルアセテート	12g

上記のようにして得られた11種類のPS版に真空焼杯中で、画像が焼き付けられたポジティブフィルムを通して1mの距離から3kWのメタルハライドランプを用いて50秒間露光を行った後、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が1.74の珪酸ナトリウムの5.26%水溶液(pH=12.7)で現像した。 ※

(消去液)

γ-ブチロラクトン	71.0重量部
純水	10.0重量部
アシドローダミンB	0.02重量部
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル	8.0重量部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	2.0重量部
粉末二酸化珪素	9.0重量部

【0084】

\*し、水洗、乾燥し、表2の条件で塩基性物質処理液による後処理を行って支持体9~16(本発明用)及び支持体17~19(比較用)を得た。

【0080】(PS版の調製)上記支持体9~19に下記組成の感光性組成物の塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で乾燥して11種類のPS版を得た。この時、感光性組成物の乾燥後の塗布重量は1.8g/m<sup>2</sup>であった。

【0081】

※【0082】次いで、十分に水洗、乾燥した。その後、下記組成の消去液を用いて画像の一部を消去し、ハイデルGTOで印刷し、消去後の色素残り、消去跡残り及び耐刷力を評価し、その結果を表2に示した。

【0083】

【表2】

実施 態様	支持 体 No.	第2後処理条件 (主酸塩処理に次いで行う処理)				主酸塩処理後の カチオン量 (at%)		第2後処理後のカチオン量 (at%)				特性		備 考
		後処理液組成 (重量%)	処理条件	乾燥 条件	7価 金属	二価 以上の 金属	N	7価 金属	二価 以上の 金属	N	消去 性	消去跡 残り (反射濃 度差)	耐刷力 (枚数)	
実施例 8	9	トリアノール 水	0.5 99.5 35℃で 20秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.2	—	Na 1.2	良好	0.03 (○)	5万以上 (○)		
実施例 9	10	トリアノール 水	1.0 99.0 30℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.1	—	Na 1.1	良好	0.02 (○)	5万以上 (○)		
実施例 10	11	ジエタノール 水	0.5 99.5 25℃で 10秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.2	—	Na 1.3	良好	0.03 (○)	5万以上 (○)		
実施例 11	12	塩化カルシウム 水	0.1 99.9 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.0	—	Ca 1.5	良好	0.04 (○)	5万以上 (○)		
実施例 12	13	塩化カルシウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.0	—	Ca 0.6	良好	0.04 (○)	5万以上 (○)		
実施例 13	14	塩化マグネシウム 水	1.5 99.0 40℃で 15秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.0	—	Mg 0.5	良好	0.04 (○)	5万以上 (○)		
実施例 14	15	塩化アルミニウム 水(NaOHでpH6.5 に調整)	0.1 99.9 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.0	—	Alは酸化 Alと区別できず	良好	0.07 (○)	5万以上 (○)		
実施例 15	16	塩化アルミニウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 0.0	—	Alは酸化 Alと区別できず	良好	0.07 (○)	5万以上 (○)		
比較例 2	17	水洗のみ	—	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 1.5	—	—	不良	0.18 (×)	2万 (×)		
比較例 3	18	塩化ナトリウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 1.5	—	—	不良	0.19 (×)	2万 (×)		
比較例 4	19	塩化カルシウム 水	1.0 99.0 25℃で 30秒浸漬後水洗	110℃ 3分	Na 1.5	—	Na 1.4	—	—	不良	0.19 (×)	2万 (×)		

(注) 消去性：表1と同様。  
消去後残り：表1と同様。  
耐刷力(枚数)：刷り込んでいった際に、印刷版の画像部にインキが着肉しなくなる印刷枚数、  
即ち印刷物の画像がさがすれ始める印刷枚数で判断する。  
評価方法：5万以上が良好(O)、3万枚以上5万枚未満がやや不良(X)、3万未満が不良(X)とする。

【0085】表2より支持体9～16を用いた本発明のPS版は露光、現像後の印刷版の消去液による消去性が良好で、かつ消去後残りも少なく、耐刷性も優れているが、支持体17～19を用いた比較のPS版は露光、現像後の印刷版の消去液による消去処理後の消去後残りが大でありかつ耐刷力が小さく、実用性に乏しいことが解る。

【0086】[請求項4～8に係わる実施例16～21

(本発明用)及び比較例5(比較用)]

〈支持体20～26の調製〉厚さ0.24mmのアルミニウム板(jis1050、調質H16)の表面を50℃10重量%水酸化ナトリウム水溶液に20秒間浸漬して脱脂処理を行った後水洗を行い、10%硫酸で中和し更に水洗した。次いでこのアルミニウム板を、温度30℃、極間距離9mmにおいて、1%塩酸電解液、電流密度60A/dm<sup>2</sup>においてエッチング量が35mg/d

m<sup>2</sup>の値になるように、正弦波交流を用いて、電解時間を調整して粗面化処理を行い支持体を作製した。なお、上記電気化学的粗面化におけるエッチング量は電気化学的粗面化処理後、60℃に保たれた30重量%硫酸水溶液中に30秒間浸漬して、電気化学的粗面化処理で生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去を行った後の重量と電気化学的粗面化処理前の重量との差とした。

【0087】上記電気化学的粗面化処理後、50℃の1%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングし、次いで25℃の10%硫酸水溶液に浸漬して中和処理を行い、さらに、20%硫酸水溶液中で、温度25℃、電流密度2A/dm<sup>2</sup>＊

(感光性組成物)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリドと2, 3, 4-トリ	
ヒドロキシベンゾフェノンとのエステル化反応物	0.5g
フェノールホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子量:2300)2.0g	
2-(p-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリ	
アジン	0.02g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド	0.03g
クリスタルバイオレット	0.01g
オイルブルー#603(オリエント化学工業株式会社製)	0.015g
エチレンジクロリド	18g
2-メトキシエチルアセテート	12g

上記のようにして得られたPS版に真空焼杯中で、画像が焼き付けられたポジティブフィルムを通して1mの距離から3kWのメタルハライドランプを用いて50秒間露光を行った後、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が1.74の珪酸ナトリウムの5.26%水溶液(pH=12.7)で現像した。

※30

(消去液)

γ-ブチロラクトン	71.0重量部
純水	10.0重量部
アシドローダミンB	0.02重量部
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル	8.0重量部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	2.0重量部
粉末二酸化珪素	9.0重量部

【0092】

＊の条件で60秒間、陽極酸化処理を行い、その後SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が3.7の珪酸ナトリウムを用いて、濃度0.2重量、温度30℃の水溶液に30秒浸漬し、水洗、乾燥し、表3の条件で塩基性物質処理液による後処理を行って支持体20~25(本発明用)及び支持体26(比較用)を得た。

【0088】〈PS版の調製〉上記支持体20~26に下記組成の感光性組成物の塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で乾燥してPS版を得た。この時、感光性組成物の乾燥後の塗布重量は1.8g/m<sup>2</sup>であった。

【0089】

※【0090】次いで、十分に水洗、乾燥後、下記組成の消去液を用いて画像の一部を消去し、ハイドルGTO DE印刷し、消去後の色素残り、消去跡残り、及び耐刷力(印刷枚数)を評価し、その結果を表3に示した。

【0091】

【表3】



実施態様	支持体 No.	後処理条件				特性			備考
		後処理液組成(重量%)		処理条件	乾燥条件	色素残り	耐刷力 (枚数)	消去跡残り	
実施例 16	20	珪酸 Na( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.5$ ) トリエタノールアミン 水	0.5 0.5 99.0	30℃で 30 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.05 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	本発明
実施例 17	21	珪酸 Na( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.5$ ) メチルエタノールアミン 水	0.3 1.0 98.7	30℃で 20 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.02 (○)	
実施例 18	22	珪酸 K( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=2.5$ ) ジメチルエタノールアミン 水	0.7 0.5 98.8	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	
実施例 19	23	珪酸 K( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=2.5$ ) 塩化カルシウム 水	0.7 0.1 99.2	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	
実施例 20	24	珪酸 K( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=2.5$ ) 塩化カルシウム 水	0.75 0.05 99.2	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.06 (○)	5 万以上 (○)	0.03 (○)	
実施例 21	25	珪酸 K( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=2.5$ ) 硫酸マグネシウム 水	0.7 0.1 99.2	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.07 (○)	5 万以上 (○)	0.04 (○)	比較
比較例 5	26	珪酸 Na( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.5$ ) 水	0.5 99.5	50℃で 10 秒浸漬後水洗	110℃3 分	0.18 (×)	2 万 (×)	0.28 (×)	

(注) 消去跡残り：表 1、表 2 と同様。  
耐刷力(枚数)：表 2 と同様。  
色素残り：現像後、消去前の砂目の反射濃度を測定する。  
評価方法：0.1 以下が良好(○)、0.1 を越えるものは不良(×)とする。

【0093】表 3 より支持体 20～25 を用いた本発明の P S 版は露光、現像後の印刷版の色素残りが少なく、消去液による消去性が良好で、かつ消去跡残りも少なく、耐刷性にも優れているが、支持体 26 を用いた比較の P S 版は露光、現像後の印刷版の消去液による消去性が悪く、かつ消去跡残りが多く、耐刷性も悪く実用性に乏しいことが解る。

【0094】

【発明の効果】実施例により実証された如く、本発明の P S 版の製造方法及びその P S 版用支持体によれば、1 50

つには P S 版から平版印刷版を作製する工程で不要な画線部を消去液で消去する際の消去性が優れていて、かつ消去跡残りを生ずることがないという優れた効果を有し、2 つには、P S 版の現像後の非画線部に色素残りを生ずることがなく、検版が容易であり、また粗面化処理して得られたアルミニウム支持体と感光層との接着性が優れていて平版印刷版の耐印刷力が優れているという優れた効果を有し、さらに 3 つには、P S 版から平版印刷版を作製する工程で不要な画線部を消去液で消去する際の消去性が優れていて、かつ消去跡残りを生ずることが

なく、また現像後の非画線部に色素残りを生ずることがなく、検版が容易であり、かつ感光層との接着性、引い

ては優れた耐印刷力を有する等の優れた効果を有する。